

第3章 表面付着塩類の測定

黒木 裕志郎*

15. 鋼材の腐食と塩類の関係

私たちが日頃目にする構造物に使用されているのは鉄ではなく鋼である。鋼は、酸化鉄、水酸化鉄を含んだ安定した状態で自然界に存在する鉄鉱石を還元し、これに鋼の五元素といわれる炭素(C)、ケイ素(Si)、マンガン(Mn)、リン(P)、硫黄(S)等を加えて製造された合金である。

金属がさびる現象を腐食というが、鋼は不安定な存在であるため、放置すると酸素や水と結合して錆に戻ろうとする。したがって、何らかの防食防錆対策を施さないと腐食は自然に進行する。

錆は水などの電解質溶液に金属イオンが溶け出すことで発生する。金属の種類により、金属イオンの溶け出しやすさには違いがある。これをイオン化傾向と呼ぶが、イオン化傾向が大きいほど「さびやすい(酸化されやすい)」ことになる(第38図参照)。

イオン化傾向の異なる金属を水などの電解質溶液に浸けると、イオン化傾向の大きな金属はイオンとなって溶け出す「アノード反応」が生じ、イオン化傾向の小さい金属では電子を消費する「カソード反応」が生じる。鋼は電子顕微鏡的な次元で見ると均一な組成ではなく、イオン化傾向が異なる金属が連なった状態になって

いる。

表面に水分が付着すると、異種金属間で上記の反応が始まる。鋼材の鉄は鉄イオンとなり水の中に溶け出し、水の中に存在する酸素や水は電子を受け取り OH^- (水酸化イオン) が生まれる。鉄イオンと水酸化イオンは結びついて $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (水酸化第一鉄) となる。水酸化第一鉄は酸化し赤錆と呼ばれる $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (水酸化第二鉄) となる。

ここに塩化物イオン(飛来する海水の成分、凍結防止剤(融雪剤)の成分である塩化カルシウム)、硫酸イオンや二酸化硫黄などが存在すると、吸湿性が高いため大気中の水分を吸収し、鋼材表面を常に湿潤な状態に保つ腐食促進物質の役割を持つことになる。

結露が生じるのは、相対湿度が100%になるか、もしくは金属表面の温度が周囲温度より低いために金属表面で相対湿度が100%になる時であるが、結露に至らないような状況においても空気と接触した金属表面では、吸着した水の薄い膜が形成されることがある。きれいな空气中で清浄な金属表面であれば上記のように相対湿度100%で生じることが、たとえば、表面に塩分などが付着していると、水の吸着が引き起こされることが知られている。また一旦錆が発生すると毛細管の働きにより臨界湿度が低下するといわれている。錆は新たな錆を誘発することになる。

たとえば、「耐候性鋼材の場合、(良好な環境下に比べて)融雪剤や凍結防止剤を含む飛来

* くるき ゆうしろう コーテック(株)
カスタマーサポート部

酸化されやすい

酸化されにくい

大

イオン化傾向

小



K Ca Na Mg Al Zn Fe Ni Sn Pb Cu Hg Ag Pt Au

第 38 図 イオン化傾向

塩分のある環境では、40 倍の腐食の進行速度が速くなる¹⁾という報告もされている。

塗膜は呼吸をしているといわれる。可溶性塩類の存在は塗膜性能に大きな悪影響を及ぼし、塗膜の早期のトラブルを引き起こすことがわかっている。塗装前の素地表面に可溶性塩類が残っていた場合、その可溶性塩類は塗膜を通じて塗膜下に水分を引き込もうとして浸透圧を作り出す。この水分の圧力が塗膜と素地との付着性を破壊し、さらに水分による鋼材の腐食、浸透圧によるフクレ、そして最終的には塗膜の分解・剥離に至る。塗膜表面ではなく塗膜下で進行する現象であるため発見は遅れがちになる。そのため、塗装前に素地表面に可溶性塩類が残っていないことを確認することが極めて重要になる。

「塩」と書くと「しお」をイメージしがちであるが、問題になるのは水分を引き寄せる塩(えん)であるので、既述のように、飛来する海塩粒子、凍結防止剤(融雪剤)の成分である塩化カルシウム、硫酸イオンや二酸化硫黄などを総合的に対象にすべきである。そのため、JIS Z 0313-5.1 表面付着塩類の項の「5.1.3 電気伝導率測定による表面付着塩類の評価法」の項目では、「塩化物、硫酸化合物などの個々の化合物の量を直接測定することはできないが、水可溶性化合物のすべてが塩化ナトリウムであると仮定し、その結果を塩化ナトリウムの表面濃度に換算し表現する」との記載がある。塗装する現場で必要なことは、「表面付着塩類」の全体量を把握することになる。

16. プレスル法(プレッセル法)

PSPC と呼ばれる IMO 塗装性能基準では、たとえば、表面付着塩類の濃度は、 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下でなければならないと規定している。道路橋の防食を定めた便覧でも考え方は同じようで、

$50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上の塩分が付着していると塗装後早期に塗膜欠陥を生じやすいと注意喚起をしている。

現在、この表面付着塩類濃度の測定方法は、ISO 8502/JIS Z 0313 に従って、プレスルパッチ(もしくはプレッセルパッチ)と呼ばれるゴム製パッチを使って脱イオン水中に鋼材表面より付着塩類を溶け込ませ、それを電気伝導率計により測定する方法が一般に採用されている。

(1) 丸いプレスルパッチ

現場でプレスルパッチを使用した時の最大の悩みは、プラスト面などとの密着不良によりパッチ内に入れた水が漏れ出す、あるいは採取後にはがす時にパッチの接着面がちぎれてプラスト面に残ってしまうという問題である。鋼材表面に強くくっつく一方ではがしやすいもの……パッチには相反する性能が求められる。プレスルパッチは四角い形状が一般的であるが、丸い形状のパッチが開発された(写真-21 参照)。

引きちぎれるトラブルを解消するために、はがす時に平均して力が加わるように丸い形状に改めたこのパッチは、海洋構造物を手がける世界屈指のプラントメーカーや海事機関の評価を得て市場に供給され始めている。なお、パッチでは、未使用時におけるパッチ内面の清浄度が、測定精度を大きく左右する。このパッチではトレーサブルなロット試験成績書が添付されている。

(2) マグネット固定方式

高い磁力を持つマグネットを埋め込んだマグネットリング(写真-22 参照)に弾力性のあるプラスチック製のパッチ(写真-22 左上参照)をはめて、鋼材表面に固定するという方式も編み出された。

磁力により固定するので、プラスト表面に接着剤が残るといった懸念は完全に解消された。マ



写真-21 円形のプレスルパッチの例



写真-22 マグネット固定方式のプレスルパッチ
(左上：パッチ、右上：マグネットリング、下：注射器と金属針を使わない樹脂製のフレキシブルなニードル)

マグネットリングは何度でも繰り返し使用でき、内側にはめるパッチ部分も数回から10回以上の繰り返し使用が可能である。貼り付けやはがすのに必要な時間はどちらも1~3秒である。作業時間の大きな短縮になる。

また、メーカーの実績によれば、一般の接着剤を使用した使い捨てパッチを使用するのに比べて、ランニングコストは3分の1~4分の1になるといふ。

このような繰り返し使用するタイプのパッチなどで最も重要なことの1つは、簡単に洗えることであろう。内部に突起物があったり複雑な構造をしていると、どこかに雑イオンが残り、正確な測定ができなくなる。また洗うのに水道



写真-23 実際の採取状況



写真-24 フレキシブルなマグネットリング

水は使えないので、大量の脱イオン水を必要としてしまう。シンプルな形であることがとても重要になる。パッチ部はシンプルなお皿型であるので、あっという間に洗い流すことが可能である。

R面に対応するためフレキシブルなマグネットリングも用意されている。弾力性のあるプラスチック製のパッチをはめて鋼材表面に磁力で固定するという原理は同じであるが、マグネットリングに柔軟性を持たせてR面にも追従できるようにしている(写真-23, 24参照)。直

径が 10cm 以上の鋼管の外側、内側なら内径 12cm 以上であれば、このフレキシブルマグネットリングで固定できる。

(3) プレスルパッチに求められる要件

Rigid Cell システムについて ISO 国際委員らは懸念を表明しているが、そこで同国際委員の 1 人である Nico 氏にプレスル法およびプレスルパッチに求められる要件について確認してみた。

① プレスル法の測定原理

可溶性塩類試験を行う場合、表面に置かれたパッチに水を注入する。この注入された水が鋼材表面に存在する塩(えん)を溶かす。水への溶解度は塩の種類によって異なる。一般的な塩は塩化ナトリウムと呼ばれ、冷水に 357g/L の濃度で溶かすことができる。溶解度だけでなく導電率も塩の種類によって異なるが、測定時には塩だけでなく表面に存在する他の塩も全て溶解させる。この塩の混合物を、最終的に電気伝導率計などで測定する。

② 溶解度

たとえばプレスルパッチで評価の高い丸形のゴム製パッチ内の公称容積は 2.5cm^3 である。この容積と塩の溶解度を考慮すると、 892.5mg の一般的な塩をパッチに溶解させることが可能である。これは $7.29\sim 105\text{mg}/\text{m}^2$ 塩化ナトリウムに相当する。これを IMO の規制値 $20\text{mg}/\text{m}^2$ と比較すると、これらの濃度の間には大きな余裕が存在する。 $20\text{mg}/\text{m}^2$ の塩化ナトリウムの場合、パッチ内の塩化ナトリウムは実際にはわずかに 0.025mg にしかならない。

③ 希釈

溶解度とは逆に、誤差の大きな原因となるのが希釈である。電子式電気伝導率計で可溶性塩を測定するためには、従来のセンサー部を液に浸す方法では、プローブが完全に浸り測定するために 15mL の試料液が必要であった。先のプレスルパッチのサンプル液の量は 2.5mL なので、最終的にはビーカーにより 6 倍に希釈されることになる。これにより、試験中に生じた誤差も同様に 6 倍になってしまう可能性がある。

④ ゲージの精度

精度を上げるには、2つの方法がある。まず、ゲージをより詳しく観察することである。これまで市販されていた携帯型の電気伝導率計の分

解能は $1\mu\text{S}/\text{cm}$ で、精度は $\pm 1\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。ISO 8502-6 に従って計算すると、最終結果は $6\text{mg}/\text{m}^2$ の分解能を持ち、さらに $6\text{mg}/\text{m}^2$ の精度を持つことになる。測定結果が塩化ナトリウムとして測定された可溶性塩 $18\text{mg}/\text{m}^2$ の場合、実際の値は $12\sim 24\text{mg}/\text{m}^2$ の間で誤差により変動する。実際の可溶性塩の測定値が $12\sim 24\text{mg}/\text{m}^2$ の間で変動する可能性が 33% ある。

IMO の規制値である $20\text{mg}/\text{m}^2$ の制限値を誤差により超えてしまう可能性がある。ゲージの分解能を $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ に向上させることで、可溶性塩濃度の測定精度を向上させることができる。

⑤ ダイレクトサンプル (DSP) 法

ゲージの分解能の他に、希釈も測定に影響を与える。先に述べたパッチに残った平均 0.15mL の残留物の存在を無視して、 15mL に希釈すると最大 5% の誤差を生じる。

この希釈を行わず、パッチから採取したそのままの溶液で直接測定を行った場合、 0.15mL の残留物は測定精度に影響を与えない。

最新のゲージはすでに 2mL の溶液で $0.1\mu\text{S}/\text{cm}$ の分解能で測定することができる。パッチの公称容量と同じ 2.5mL の容量で測定する場合、計算係数が大きく変化する。 2.5mL の試料を使用すると、通常の計算係数である 6 が不要になり、塩化ナトリウムとして測定される可溶性塩の濃度は、電気伝導率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) と等しくなる。

これにより、測定が容易になるだけでなく、より信頼性の高い測定が可能になった。 $1\text{mg}/\text{m}^2$ の誤差と $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ の分解能で測定結果を示すことができるようになった。

⑥ パッチの品質

ゲージだけでなく、パッチにも品質の差がある。テストパッチはできるだけ清潔であることが大切である。製造過程でパッチに残った塩が検査に大きく影響する。抜き取り検査をしたところ、市場に出回っている丸い形のパッチの中には、平均 $0.7\text{mg}/\text{m}^2$ の可溶性塩類が付着しているものがあつた。なお、ラテックス膜の四角いパッチのような高品質のパッチは塩類の残留物を含んでいなかった。これらのパッチは、汚染物質が存在しないことを保証するために、クリーンルーム品質の生産工場でも何度も洗浄サイ

クルを通過する。

ISO 8502-6 規格では、附属書 A で認証されたパッチのみを使用することを定めている。この附属書には、パッチの接着と洗浄能力を保証するためのストレステストが記載されている。試験ではパッチの公称容量に対して、過剰な水を注入しなければならない。漏れるまでの時間を測定し、12 枚のパッチのうち 8 枚が合格しなければ、その種類のパッチは承認されない。この試験は、認定された研究所で行われ、生産者は試験の証明書を提出しなければならない。写真-21 の円形のパッチやラテックス膜の高品質のパッチは、これらのテストに合格した。また、パッチによっては、接着が不十分で再現性がないため、試験面が不規則になるという問題がある。試料水がパッチの縁の下を這うため、しばしば 20% 余分な試験表面積になる。この値は修正されず、最終的な結果にさらに大きな誤差を生じさせてしまう。

(4) 工夫された電気伝導率計の例

① 測定精度を確保するために工夫された電気伝導率計

写真-25 にその例を示す。ISO 8502-6 および ISO 8509-9 に適合する。既述の丸いプレスルパッチのメーカーが採用しているものである。電気伝導率計による測定ではセンサー部の汚れ、前の測定時の雑イオンが残っていないことなどが重要になる。

脱イオン水を入れる部分や容器あるいはセンサー部を指でさわること避けなければならない。洗浄が容易で、簡単に指先が触れないような形状をしていて、なおかつ少ない試料液量で確実に測定できるようにセンサー部が工夫されているのが特徴である。



写真-25 最新の電気伝導率計の例

② 付着塩類濃度測定のための専用測定器

写真-26 にその例を示す。これは電気伝導率ではなく、付着塩類濃度測定器と呼んだけれうがよいようだ。ISO 8502-6/8502-9, US Navy PPI 63101-000, U.S. Navy NAVSEA NSI 009-32, AS 3894.6, IMO MSC.215 (82), IMO MSC.244 (83), SSPC Guide 15, ISO 11127-6, ASTM D4940 に適合している。

ISO 8502-6 および ISO 8509-9 に従って可溶性塩類を測定するために専用設計されたもので、写真-25 の電気伝導率計のセンサー部と同様な工夫が施されており、誤差が抑制できるダイレクトサンプル法となっている。トレーサブルな校正証明書で認証された電気伝導率計センサーが内装されており、以下のパラメータの測定・記録保存機能がある。

- ISO 8502-6 で要求される採取用脱イオン水が素地表面に触れて攪拌・接触している時間の管理と記録が可能
 - 測定データの保存・確認が可能
 - 25°C の自動温度標準化(温度は電気伝導率に影響を与えるため)
 - ISO 8502-9 で要求される試料(サンプル)温度の記録
- 最大の特徴は以下の3つである。
- 専用設計された 1mL の小型テストセル(テストセルの小型化や必要とする試料液量の最小化は精度の確保に不可欠)
 - 本体は膜厚計や結露計など多種の計測器と共通のシリーズ本体を使うため、測定現



写真-26 左：付着塩類濃度測定用センサーと本体、右：測定の様子

場ではプローブを交換するだけで膜厚計から電気伝導率計、結露計から電気伝導率計などに早変わりする

- 本体が次の動作をガイダンスし、画面表示通りに作業すると、測定した電気伝導率

$\mu\text{S}/\text{cm}$ を表示すると共に、表面付着塩類濃度(mg/m^2 あるいは $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を自動計算してくれるガイダンス機能付きなので、誰でも測定作業を正しく行うことができる。具体的にガイダンスの中身を確認して



写真-27 測定準備①



写真-28 測定準備②



写真-29 ステップ1

写真-30 ステップ2

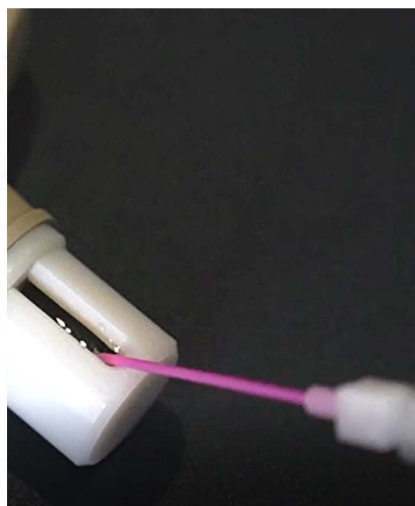
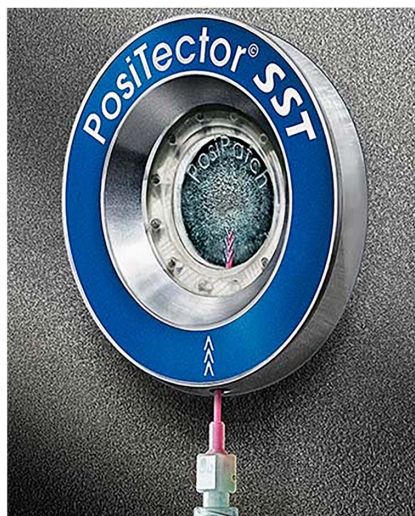


写真-31
ステップ2→3



みたい

17. ガイダンス機能

(1) 測定準備

プレスルモードの☑をはずして□にすると、電気伝導率計モードになる(写真-27参照)。

プレスルモードに☑を入れると、プレスル法に則った測定を行うモードの表示になる(写真-28参照)。

表示は自動的にステップ1となる。

(2) ガイダンス機能によるステップ

① ステップ1

少なくとも4mLの脱イオン水を入れたカップからフレキシブルニードルを付けた注射器に



写真-32 ステップ3①



写真-33
ステップ3②

3mL をわずかに超える程度の量を採取する。

そのうち 1mL をセンサー部に注入すると、電気伝導率 γ_1 が表示される(写真-29 参照)。

+ ボタンを押すとステップ 2 に移行し、タイマーが表示される。

センサーに注入した脱イオン水を再び注射器に回収する(写真-30 参照)。

② ステップ 2

そして、今度はその注射器のフレキシブルニードルをパッチに差し込む。

針で刺してパッチを貫通されるのではなく、あらかじめあいているホール(孔)に差し込むだけ。 \wedge がホール(孔)のある位置の印である。

+ ボタンを押すとステップ 3 に移行しタイマーがカウントを開始する(写真-31 参照)。

③ ステップ 3

ISO 8502-6 では、シリンダーをピストンさせて、少なくとも 4 回は攪拌するように指示している。

このメーカーでは、十分に付着塩類を脱イオン水に溶解させるため 2 分間は溶解時間を確保することを推奨している。

4 回以上攪拌し、2 分が経過したら、パッチ内の試験液を注射器に回収し、それをセンサー部に注入する(写真-32 参照)。

電気伝導率 γ_2 が上昇していく。

電気伝導率の値が安定したら、+ ボタンを押す(写真-33 参照)。

$\Delta \gamma$ 欄に電気伝導率のアップ分(初期値と測定値の差)、そして ρ_A 欄に付着塩類濃度が自



写真-34 試験結果の表示

動計算されて表示される。試験結果の単位は mg/m^2 もしくは $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で表示される。この結果から、本例では残念ながら PSPC の基準値である $50\text{mg}/\text{m}^2$ をオーバーしていることがわかる(写真-34 参照)。

《参考文献》

- 1) 高木千太郎「鋼構造物の腐食と防食」、『塗装技術』2022年5月別冊号, 理工出版社
- 2) 松島 巖「トコトンやさしい錆の本」, 日刊工業新聞社
- 3) Nico Frankhuizen "BRESLE METHOD-DIRECT SAMPLE PROCEDURE"